BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

62-282642

(43)Date of publication of application: 08.12.1987

(51)Int.CI.

B01J 23/56 B01D 53/36

B01J 23/58

(21)Application number: 61-125922

(71)Applicant: TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing:

02.06.1986

(72)Inventor: TAKADA TOSHIHIRO

MATSUMOTO SHINICHI

MIYOSHI NAOTO

(54) CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the sintering of Pd in a high-temp. reducing atmosphere and to prevent the deterioration of the catalyst by depositing Pd on the catalyst as the perovskite type composite oxide or its equivalent in the catalyst contg. at least Pd.

CONSTITUTION: A monolithic carrier base material with an alumina coat layer is dipped in an aq. soln. of neodymium nitrate, palladium nitrate, cerium nitrate, etc., dried, and baked to form the perovskite type composite oxide of Pd on the alumina coat layer. The material, is then dipped in an ag. soln. of dinitrodiammine platinum, and then dried to obtain the catalyst. The highly active catalyst for purifying the exhaust gas from an internal combustion engine exhibiting sufficiently the characteristic of Pd, having the oxidation-reduction action of the perovskite type composite oxide, and wherein the interaction between Pd and Pt is reduced can be obtained in this way. Besides, the perovskite type structure is expressed by the general formula ABO3 (A is Nd, La, Ca, etc., and B is Pd, etc.), and a perovskite-like structure, etc., such as an ilumenite structure can exemplified as the equivalent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP 62-282642

2. What is claimed is:

(1) A catalyst for purifying an exhaust gas containing at least Pd as a catalytic component, wherein said Pd is deposited in form of a Perovskite type compounded oxide or in form of a substance equivalent to the compounded oxide.

The invention relates to an exhaust gas purification catalyst for purifying an exhaust gas emitted from an internal combustion engine.

(Prior Art)

Conventionally, catalysts containing noble metals such as platinum (Pt), palladium (Pd), rhodium (Rh) and the like deposited alone or in combination as effective components for simultaneously removing harmful components such as CO, HC, and NO_x contained in an exhaust gas of an automobile have been used widely.

With respect to a catalyst containing at least Pd, the invention aims to prevent deterioration of the catalyst by preventing sintering of Pd in a high temperature and reductive atmosphere and to provide a highly active exhaust gas purification catalyst capable of maintaining purification capability of the catalyst by lessening the interaction of Pd with Pt or Rh. (Means for Solving the Problems)

The catalyst for purifying an exhaust gas satisfying the aim of the invention is a catalyst for purifying an exhaust gas containing at least Pd as a catalytic component in which the Pd is deposited in form of a Perovskite type compounded oxide or in form of a substance equivalent to the compounded oxide.

A Perovskite type compounded oxide is defined by the general formula ABO₃. With respect to the Perovskite type compounded oxide to

be employed in the invention, rare earth metals such as Nd, La, Ce, Pr, Sn, and Ru and alkaline earth metals such as Mg, Ca, Sr, and Ba may be used alone or in combination as the A site ion. The B site ion may be Pd alone or Pd and Ce and further, may be doped with a transition metal.

19 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭62 - 282642

(1) Int Cl. 4 B 01 J 23/56 B 01 D 53/36 識別記号

庁内整理番号

匈公開 昭和62年(1987)12月8日

B 01 J 23/58

104

A-7918-4G

Z-8516-4D A-7918-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 7 頁)

. 劉発明の名称

排出ガス浄化用触媒

創特 昭61-125922 頭

人

9出 願 昭61(1986)6月2日

70発 明 高田 松

登志広

費田市トヨタ町1番地

トヨタ自動車株式会社内 トヨタ自動車株式会社内

⑫発 明 者 四発 明

本 伸 铲 直

豊田市トヨタ町1番地 豊田市トヨタ町1番地

トヨタ自動車株式会社内

犯出 願 人

トヨタ自動車株式会社

豊田市トヨク町1番地

30代 理 人 弁理士 田渕 経雄 外1名

発明の名称

排出ガス浄化用触媒

特許請求の範囲

触媒成分として少なくともPdを含む排出が ス浄化用触媒において、前記Pdがペロプスカイト 型複合酸化物または該複合酸化物と同等物として~ 担持されていることを特徴とする排出ガス浄化用 触媒.

3. 発明の詳細な説明

〔魔薬上の利用分野〕

本発明は、内燃機関から排出される排出ガスを 作化する排出ガスや化用触媒に関する。

〔従来の技術〕・

従来、自動車の排出ガス中に含まれるCO、HC、 NOx 等の有容成分を同時に除去するために有効な 成分として、白金(Pt)、パラジゥム(Pd)、ロジゥ 'ム (Rh) 特の費金属を単独あるいは組合せて担持し

た触媒が広く用いられている。しかし、Pi、Ra等

の触媒は高価格のため、価格的に余裕のあるPdの

利用が近年進められている。

たとえば、特開昭58-146441 号公報には、Pd系 触媒の特徴とPt-Rh系触媒の特徴とを兼ね備えた 触媒としては、ハニカム形状の触媒担体上に、Pd を含有するアルミナ層とPt-RhあるいはRhを含有 するアルミナ圏を各々別の暦として形成した排気 ガス浄化用触媒が開示されている。

特開昭59-162948 号公報には、表面にペロプス カイト型複合酸化物と01ストレージ性希土頻酸化 物を含有する魔を設けた触媒担体に、PdまたはPd と他の責金属を触媒収分として担持する俳気ガス 浄化用触媒が開示されている。

特開昭60-241933 号公報には、モノリス組体基: 材表面にセリアを含む活性アルミナ暦およびこの 眉上のセリアおよびLa-Rhのペロプスカイト型複 合敵化物を含む活性アルミナ層を確えた損体に、 白金が担持された排出ガス浄化用触媒が開示され ている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、Pdは高温での選元雰囲気で焼桔

し、活性が要しく劣化するという欠点がある。また、Pdは、PtあるいはRbと共存すると合金化し、 触媒作用がなくなることが知られている(文献 Jaurnal Catalysis. 57 185(1978))。

特開昭58-146441 号公報の排気ガス浄化用放媒は、Pd系独媒のアルミナ層とPt-Rh系触媒のアルミナ層を別層としても、國層間のPdとPt-Rh間に反応が生じて、合金化を完全には阻止できないので、上記の問題点を未だ十分に解決したものとはいえない。

特 間昭59-162948 号公報の排気ガス浄化用触線は、触媒担体の変面をベロブスカイト型複合酸化物としても、その変面にPdを含む触媒層を形成するので、触媒層内でPdと他の金属との合金化が生じてしまい、触媒層内における合金化を十分には解決し得ない。

特開昭60-241933 号公部の排ガス浄化用触媒は、Pdを含んでおらず、しかも担体がベロブスカイト型複合酸化物に形成され、触媒のPt自体はベロブスカイト型複合酸化物になっておらず、後述する

本見明の基礎となり得ない。

本発明は、少なくともPdを含む触媒における、 高温還元雰囲気下でのPdの焼結を防止して触媒の 劣化を助止するとともに、PdとPtあるいはRhとの 相互作用を軽減して触媒の浄化性能を維持させた 高活性な排出ガス浄化用触媒を提供することを目 的とする。

(問題点を解決するための手段)

この目的に沿う本発明の排出ガス浄化用触媒は、触媒成分として少なくともPdを含む排出ガス浄化用触媒において、前記Pdがベロブスカイト型複合酸化物または設複合酸化物と同等物として担待されているものから成る。

ペロブスカイト型複合酸化物は、一般式ABO。で表される。本発明で使用するペロプスカイト型複合酸化物としては、AサイトイオンにNd、La、Ce、Pr、Sn、Bu等の名土銀元素あるいはNg、Ca、Sr、Ba等のアルカリ土銀金属を単独または組合せて使用することができる。Bサイトイオンとしては、Pd単独でもよいが、PdとCeを用いてもよく、さら

に過移金属をドープさせてもよい。

本発明においては、ベロブスカイト型複合酸化 物の同等物としては、イルメナイト型、Bakio。型、 KiNip。型等のいわゆるベロブスカイト型類似構造、 スピネル型、ホタル石型構造がある。

(作用)

上記触媒において、担持状態でPdとCe(Bサイトイオン)、Nd(Aサイトイオン)とがペロプスカイト型複合酸化物を形成するようにする。このことにより、Pdの選元雰囲気での焼糖が助げ、PdとCe、Ndとのペロプスカイト型複合酸化物をコート層表面に分布させることにより、Pdの特性を十分に発揮させると共に、ペロプスカイト型複合酸化物自身の持つ酸化還元作用

も発揮させることが可能である。

(実施例)

つぎに、本発明を以下の実施例でさらに詳細に 説明する。

実施例 1

アルミナ合有率10×1%のアルミナゾル700gにイオン交換水300g、アルミナ粉末1000g を加えて優搾してスラリーとした。このスラリー中にモノリス担体用差材を1分間浸渍し、引き上げて空気流

特開昭62-282642 (3)

によりセル内のスラリーを吹飛ばし 150℃でし時 間乾燥後、 700 ℃で 2 時間焼成した。この操作を 2回綴り返し、アルミナコート暦を形成した。つ ぎに硝酸ネオジウム、硝酸パラジウム、硝酸セリ ウムを2:1:1のモル比に混合し、イオン交換 水を加え水溶液とする。この水溶液にアルミナコ ート届を形成したモノリス担体用基材を浸漬し、 引き上げて余分な水分を吹飛ばし、 150 でで 1 時 間乾燥して、その後、 700℃で 2 時間焼成し、Pd のペロプスカイト型複合数化物をアルミナコート 居上に形成させた。つぎにジニトロジアンミン白 金水溶液に1時間浸漬して引き上げ、余分な水分 を吹飛ばし 150℃で 1 時間乾燥して第 1 図に示し たような排出ガス浄化用触媒しを得た。なお、こ のときのPt、Pd、Nd、Ce、La含有量は表1(後に 示す)に示すようであった。

第1 図において、1 は排出ガス冷化用触媒、2 は、通常コージェライトから成るモノリス担体用 基材 (図示略) 上に形成した触媒 I を担待するアルミナコート層を示している。アルミナコート層 2には、触媒成分としてのPdのペロブスカイト型複合酸化物または複複合酸化物と同等物(本図ではPdのペロブスカイト型複合酸化物3)とPt4とが担持されている。

実施例1においては、Pdは、ベロブスカイト型 複合酸化物3または抜複合酸化物と同等物として 担持されているので、高温での選元雰囲気中に起 きるPdの焼結が避けられてPdの活性が維持される とともに触媒の耐久性が向上される。

実施例1においては、第1図に示すように、モノリス担体用基材(図示略)に形成された担待された でルミナコート層にPdとPt4が共に担持されているが、Pdはペロブスカイト型複合酸化物3または 類複合酸化物と同等物(本図ではペロブスカイト 型複合酸化物3)とされているので、PdとPt4と の相互作用がなくなり、浄化性能が維持される。 実施例2

実施例 1 と同じ扱作でPdのペロプスカイト型複合酸化物をアルナコート層に形成させた。つぎにアルミナ含有率10mt%のアルミナゾル700gにアル

ま ナ 粉末1000g を加え、イオン交換水300gを加えて慢搾してスラリーとした。このスラリーにPdの複合酸化物をアルミナコート層に形成させたコージェライト質モノリス組体用基材を1分間浸漬して引き上げ、空気流によりセル内のスラリーを吹飛ばし150でで1時間乾燥して第2図に示すような排出ガス浄化用触媒5を得た。

実施例2においては、モノリス担体用慈材(図示略)上のアルミナコート層にPdのペートを設定か物と関等物(本図ではPdのペートを設定合数化物と同等物(本図ではPdのペートを設定合数化物では、対域層は、第2図に対するでは、大力・局に、対域層は、第2図に対するでは、対域層は、第2図に対する対してのPdのペートを担待してのPdのペートを関係としてのPdののののののであるを関すとから成る。

実施例2においては、Pdがペロプスカイト型複合酸化物に形成される。しかもPt6とPdのペロプスカイト型複合酸化物7とが各々別の間8、9として形成されることによりPt6とPdとの相互作用が実施例1にくらべて益々なくなり、浄化性能が向上される。その他の作用は実施例1に単じる。実施例3

特開昭62-282642(4)

ーを吹飛ばし、 150 でで 1 時間 乾燥後 700 でで 2 時間 焼成した。次にジニトロジアンミン白金水溶液に 1 時間 慢値 し引き上げて余分な水分を吹飛ばし、 150 でで 1 時間 乾燥して第 3 図に示したような排出ガス浄化用触媒10 を得た。

実施例 3 の排出ガス浄化用触媒10においては、Pdがペロブスカイト型複合酸化物または設複合酸化物と同等物(本図ではPdのペロブスカイト型複

合酸化物11)とされているので、同一のアルミナコート暦12にPdとPt13が共存されていても、PdとPt4との相互作用はなくなり、浄化性能が維持される。

しかも実施例3においては、実施例1の場合のように触媒作成工程でPdをベロブスカイト型型の複合酸化物にするのとは異なり、Pdが予めペラコカイト型の複合酸化物にされたのち、アルリコート層に担持されるので実施例1によるものなりのようのでであるのでである。

事條例 4

実施例 3 に示した手順に従い予めPdのペロプスカイト型複合酸化物を生成させた後、該Pdのペロプスカイト型複合酸化物をアルミナコート層ルルミナンル700g、アルミナ 粉末1000g、イオン交換オ300gを加えて微搾してスラリーとした。このスラリーにPdのペロプスカイト型複合酸化物をアルミ

ナコート層に含有させたモノリス担体用基材を1分間浸漬して引き上げ空気焼によりセル内のスラリーを吹飛ばし 150℃で 1 時間乾燥後 700℃で 2 時間焼成した。その後ジニトロジアンミン白金水溶液に 1 時間浸漬して引き上げ空気流により、余分な水を吹き飛ばし、 150℃で 1 時間乾燥して第4 図に示したような排出ガス浄化用触媒15を得た。

実施例4 においては、第4 図に示すように、モノリス担体基材(図示略)上に下酒としてPdのペロプスカイト型複合酸化物17を含有するアルミナコート層18、上層としてPt16を含有するアルミナコート層19が形成されており、層18、19 は別層に形成されている。

実施例4においては、Pdがペロプスカイト型複合酸化物に形成され、複Pdのプロプスカイト型複合酸化物17とPt16とが各々別のアルミナコート層18、19として形成されることにより、Pt16とPdとの相互作用が生じにくくなり、浄化作用が益々雑待される。さらに実施例4においては、Pdが予め完全にペロプスカイト型の複合酸化物にされてか

らアルミナコート層18に担持されるので実施例1ないし3と比較して最もPdとPtの相互作用が起きにくくなる。

また、上記の本発明の実施例を従来例と比較するために、つぎに述べる比較例を用意した。
比較例1

特開昭62-282642 (5)

22と、PdとPtの混合物23を含有するアルミナコー ト窓であり、Pdはペロブスカイト型複合酸化物を 形成していない。

比较例 2

比 咬 例 1 に示した手順に従い Pd、Nd、Ceを 1: 2:1のモル比で含有するアルミナコート周を形 成した。アルミナ合有率10ml%のアルミナゾル70 0g、イオン交換水300g、アルミナ粉末1000g を混 合し衆绅してスラリーとした。このスラリー中に 比 饺 例 1 と 同 梲 に P d 、 N d 、 C e を 1 : 2 : 1 の モル 比で含有するアルミナコート層を形成させたモノ リス担体用益材を1分間浸過して引き上げ空気流 によりセル内のスラリーを吹飛ばし 150℃で1時 間蛇燥した後、 700℃で2時間焼成した。つぎに、 ジニトロジアンミン白金水溶液に1時間投液し、 150でで1時間乾燥して第6図に示すような排出 ガス浄化用は 概 25 を 得た。 26 は下 冠 と し て Pd と Nd とCeの化合物を含有するアルミナコート層、27は 上屆としてPtを含有するアルミナコート囚を示し ている。Pdはペロプスカイト型複合酸化物とはな

っていない。この例は、特別昭58-146441 号の独 媒に対応するものである。

上紀の実施例 1 ないし 4 、比欧例 1 および 2 を **設示すると次の通りである。**

夏1.担	件 1 4 8	ろたりのは	据含有豆	
粒纵性	Pt(g)	Pd (g)	Nd(ts)	C e
				_

L		触	W	M			Pt(g)	Pd(g)	Hd (ts)	Ce(th)
ı	(英	緁	Ħ	1)	0.3	1.0 (0.01 ts)	0.02	0.01
5	(7		2)	0.3	(4,10.0)	0.02	0.01
10	(·		•		3)	0.3	1.0 (0.01±s)	0.02	0.01
1.5	(~		4)	0.3	1.0	0.02	. 0.01
20	(比	钦	154	1)	0.3	(0.0) ts)	0.02	0.01
2 5	(•	,	2)	0.3	1.0 (0.01ta)	0.02	0.01

これら6程の急媒は以下の方法により耐久試験 を実施し浄化性能を評価した。耐久試験は6気筒 実施し、空燃比A/P = 16.0 、空間返度 S.V = 60,000 Hr 1、独媒床温度 800でである。被毒により劣化

を促進するためにエンジン吸気系にエンジンオイ ルを 1 時間あたり30cc滴下し燃料として0.05g/8 の鉛を含有するガソリンを用いた。

触媒評価は、CO2%、CaHa 200ppa 、CaHa 800 ppm 、0,2%、CD, 10%、H,0 10%、残りN,でSV - 56750 Hr - ' で各独媒に通し、CO、HCの浄化率を 拠定した。 測定結果を第7図と第8図に示した。 第7回および毎8回から、Pdをペロブスカイト形 複合酸化物または核複合酸化物と同等物として担 持した実施例1ないし実施例4の排出ガス浄化用 は嫉 a、 b、 c、 d (a、 b、 c、 d はそれぞれ 実施例1、2、3、4に対応)は、ペロブスカイ ト型核合酸化物にされていない比較例1および比 校例2の排出ガスや化用触媒 e、「に比較して低 温で従来の触媒より高活性を示し、高温側でも高 い性能が得られ、PdとPtが共存する排出ガス冷化 用放煤の改ながはかられていることがわかる。

商活性で耐久性に優れた排出ガス浄化用放媒が 得られたのは、PdをNd、Ceとのペロプスカイト型 協合酸化物または接複合酸化物と同等物として担 持することにより、Pdの劣化原因であるPdとPtと の相互作用が排除されたため、またPdの高温での 退元雰囲気中の焼結による活性の低下が排除され たためである。さらに、これらの実施例によると きはPdがペロブスカイト型複合酸化物として退持 されることにより、排出ガス浄化用触媒にベロブ スカイト型複合酸化物の持つ多孔質性が加えられ、 細孔容積が増加されて担体の裏面積が得られるの で、より高性能な排出ガス浄化用放媒が得られる。

第7図および第8図の耐久試験の結果において、 第1実施例ないし第4実施例で得た排出ガス浄化 用触媒a、b、c、d間に大きな有意豊が見られ なかったのは、各突施例による排出ガス浄化用触 媒a、b、c、dのいずれもPdがペロプスカイト 型な合酸化物として担持されているために、Pdと PIとの相互作用が排除されて、両者間に形態が与 えられないためと顕推される。

さらに前紀作用で述べたような酸素ストレージ 効果を発揮させることができる。

(発明の効果)・

特開昭62-282642(6)

したがって、本発明の排出ガス浄化用触媒によるときは、Pdをベロブスカイト型複合酸化物および被複合酸化物として退持することによりPdとPtとの相互作用が排除でき、Pdの高温還元雰囲気中の焼箱による性能の劣化も排除することができる。

さらにペロブスカイト型構造自身の持つ酸化還元効果や酸素ストレージ効果が加わり、より耐久性にすぐれ、高活性な触媒を得ることができる。
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例1に係る排出ガス浄化用触媒の構成図、

第2図は本発明の実施例2に係る排出ガス浄化 用触媒の構成図、

第3図は本発明の実施例3に係る排出ガス浄化 用触媒の構成図、

第4回は本発明の実施例4に係る排出ガス冷化 用触媒の構成図、

第 5 図は第 1 図ないし第 4 図の排出ガスや化用 触媒に対する比較例 1 に係る排出ガスや化用触媒 の構成図、 第6図は第5図とは別の比較例2に係る排出ガス浄化用触媒の構成図、

第7回は実施例1ないし実施例4および比較例1、2の排出ガス浄化用触媒のC0活性を示す特性図、

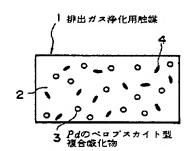
第 8 図は実施例 1 ないし実施例 4 および比較例 1、2の排出ガス浄化用触媒の8C活性を示す特性図、

である.

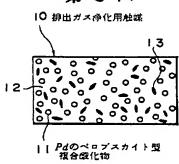
1、5、10、15…排出ガス浄化用触媒 3、7、11、17…Pdのベロブスカイト型複合 酸化物

特 許 出 關 人 トョタ自動車株式会社 代 理 人 弁理士 田 湖 柽 雄 流 (他1名) %

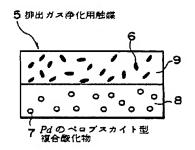
第 | 図



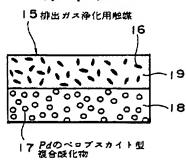
第3図



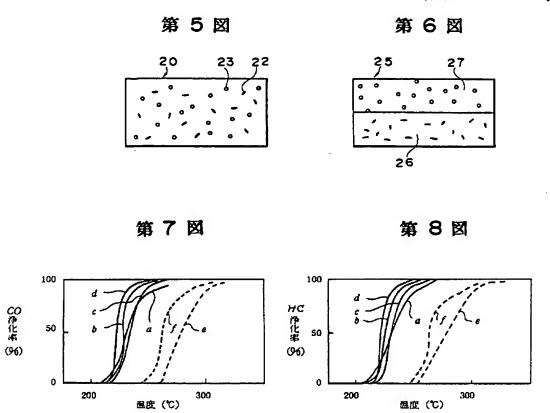
第2図



第 4 図



特開昭62-282642(7)



This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.